

Tagungsbeitrag zu:

Jahrestagung der DBG, Kommission VII

Titel der Tagung:

Erd-Reich und Boden-Landschaften

Veranstalter: DBG/BGS

Termin und Ort der Tagung:

24. bis 29.08.2019, Bern, Schweiz

Berichte der DBG (nicht begutachtete
Online-Publikation) <http://www.dbges.de>

Mineralogische und bodenkundliche Charakterisierung von Eisenhydroxidsedimenten

Lydia Rösel¹, Christian Hildmann¹,
Reinhard Reissmann², Markus Zingelmann²

Zusammenfassung³

Die Verockerung der Oberflächengewässer in der Lausitz stellt eine Belastung der Landschaft dar, da Eisenhydroxid in großen Mengen ausfällt. Wir untersuchen die mineralogische Zusammensetzung und die bodenkundlichen Eigenschaften von Eisenhydroxidsedimenten (EHS). Neben Feststoffanalysen und Röntgendiffraktometrie führen wir auch Säulen-, Batch- und Scherversuche durch. Der Goethitanteil reicht bis zu 90%. In einem Batch-Versuch zeigen wir, dass bei neutralem pH-Wert nach Kalkzugabe die Schwermetalle fest gebunden werden und Sulfat freigesetzt wird. Die Varianten ohne Kalk zeigen gegenteilige Ergebnisse. In der Langzeituntersuchung mit Säulen beobachten wir anaerobe Verhältnisse nach 4 Monaten. Es setzt eine mikrobielle Eisenreduktion ein, die zu einem rapiden Anstieg der Sulfat- und Eisen-II-Konzentrationen

und einer Absenkung des pH-Wertes im Wasser führt. Außerdem gleicht ein EHS einerseits einem weitgestuften Boden, andererseits ist er ausgeprägt plastisch. Trotz gegensätzlicher Ergebnisse zeigt der EHS einen hohen Scherwiderstand. Wir schlussfolgern, dass der EHS bei neutralem pH-Wert und unter aeroben Bedingungen keine umweltgefährdenden Stoffe abgibt und zudem als geotechnisch sicher eingestuft werden kann. Damit ist der EHS unter den angegebenen Bedingungen für den Einsatz in der bergbaulichen Rekultivierung geeignet.

Schlüsselwörter

Eisenhydroxid, Gewässer, Goethit, Lausitz, Rekultivierung, Verockerung, Versauerung

Einleitung

Der jahrzehntelange Braunkohlenbergbau in der Lausitz hat dazu geführt, dass Gesteinschichten mit Eisendisulfid-Mineralen an die Oberfläche gebracht wurden bzw. nicht mehr mit Grundwasser gesättigt waren. Die mit Luftsauerstoff und Wasser in Kontakt gekommenen Minerale Pyrit und Markasit verwitterten, was zur Bildung von Schwefelsäure und zur Freisetzung von gelöstem Eisen-II innerhalb der Abraumkippen geführt hat. Mit dem Sickerwasser werden Sulfat und Eisen-II verlagert und treten schließlich in den Grundwasserkörper ein, der dadurch stark versauert. Erreicht das saure Grundwasser die zahlreichen Fließe und Gräben, oxidiert Eisen-II zu Eisen-III und fällt als Eisenhydroxid in großen Mengen aus. Über die Zeit akkumuliert Eisenhydroxid zusammen mit organischem Material und anderen mineralischen Bestandteilen im Gewässerbett, was den Abfluss stark einschränkt (siehe Abb. 1). Zudem beeinträchtigen die Ablagerungen die Mikroorganismen und die Makrophyten im Gewässer. Die beschriebenen Verwitterungs-, Lösungs-, Verlagerungs- und Ausfällungsprozesse laufen noch immer in der Landschaft ab, ohne dass ein Ende absehbar ist. Aufgrund der Gewässerunterhaltung wird das Sediment entfernt und zum Trocknen am Gewässerrand abgelegt. Bislang fehlt ein

¹Forschungsinstitut für Bergbaufolgelandschaften e.V., Brauhausweg 2, 03238 Finsterwalde, Kontakt: Lydia Rösel: l.roesel@fib-ev.de

²beak Consultants GmbH, Am St. Niclas Schacht 13, 09599 Freiberg

³Die dargestellten Ergebnisse stammen aus einem Gutachten für die Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbauverwaltungs-gesellschaft mbH



Abbildung 1: Reudener Hauptgraben bei Bol-schwitz; Eisenhydroxid bedeckt das Gewässerbett und bildet einen Eisen-Überzug über die Pflanzen.

nachhaltiger Umgang mit den Eisenhydroxid-sedimenten. Wenig ist darüber bekannt, wie die Eisenhydroxidsedimente stofflich zusammengesetzt sind und mit welchen geochemischen Prozessen bei einer Verwendung zu rechnen ist. Daher wird es aufbereitet und kostenintensiv deponiert. In unserem Beitrag untersuchen wir die mineralogische Zusammensetzung und die bodenkundlichen sowie bodenphysikalischen und -mechanischen Eigenschaften von drei Eisenhydroxidsedimenten und leiten daraus ab, ob von den Sedimenten eine Umweltgefahr ausgeht und ob ihre Anwendung in der bergbaulichen Rekultivierung möglich ist. Die Untersuchungsergebnisse eines Eisenhydroxidsediments stellen wir ausführlich in diesem Beitrag dar.

Material und Methoden

Untersuchungsgebiet

Für die Untersuchungen haben wir im Dezember 2016 Proben von drei Eisenhydroxidsedimenten an zufällig ausgewählten Fließten in der Niederlausitz entnommen. Bewuchs, Wassergehalt und Deposition deuteten darauf hin, dass die Sedimente zu unterschiedlichen Zeitpunkten am Gewässerrand abgelegt wurden. Das Eisenhydroxidsediment 1 (EHS 1) stammt aus dem Floßgraben nördlich von Plessa, der als Verbindungsgraben zwischen einer Kette von Tagebauseen und der Schwarzen Elster dient und durch einen Kiefernforst führt. Das

abgelagerte Sediment war bereits spärlich bewachsen und mit Laub bedeckt. Das zweite Eisenhydroxidsediment (EHS 2) wurde aus dem Eichower Fließ bei Eichow kurz vor der Probenahme entnommen und war nicht bewachsen. Auf der Höhe der Entnahmestelle verläuft das Fließ zwischen einer Grünlandfläche und der Siedlung. Ein üppiger Bewuchs mit krautigen Pflanzen auf dem aufgehäuften Eisenhydroxidsediment 3 (EHS 3) aus dem Greifenhainer Fließ deutete darauf hin, dass die Gewässerberäumung bereits länger zurückliegt. Das Fließ wird bei der Entnahmestelle von Laubbäumen gesäumt, während die Ortschaft Krieschow nur wenige Meter entfernt ist.

Analyseprogramm

Das Analyseprogramm enthielt eine ausführliche Feststoffanalyse mittels Königswasser-Aufschluss und eine Eluatanalyse. Außerdem wurden die bodenphysikalischen Eigenschaften Fließgrenze, Proctordichte und Korngrößenzusammensetzung im Labor ermittelt. Die bodenmechanische Eigenschaft der Scherfestigkeit wurde mit Hilfe des Rahmenscherversuchs bestimmt. Die Mineralbestimmung erfolgte über die Röntgendiffraktometrie.

Säulenversuch

Um Rückschlüsse auf geochemische Prozesse ziehen zu können, führten wir Säulenversuche durch. Dazu füllten wir jeweils eine Säule mit einem EHS und ließen Regenwasser über einen Zeitraum von 3 Monaten durch die Säule perkolieren. Die Wasserentnahme für die Analysen erfolgte am Säulenfuß im Abstand von 2 Wochen. Der Versuch wurde einmal wiederholt. Ein EHS wurde in einem Langzeitversuch über 7 Monate beprobt.

Batchversuch

Aufgrund der bereits bekannten Eigenschaften der EHS Stoffe zu binden, führten wir einen Batchversuch mit verschiedenen Varianten durch. Von jedem EHS befüllten wir vier PVC-Flaschen (insgesamt 12). Jeweils zwei

Tabelle 1: Prozentuale Anteile von einzelnen Mineralen am gesamten Mineralbestand der Eisenhydroxidsedimente.

Minerale	EHS 1	EHS 2	EHS 3
Quarz	10	25	95
Plagioklas	0	0	2
Gips	0	0	3
Goethit	90	50	Spuren
amorphes Eisen	0	25	0

Flaschen konditionierten wir mit Calciumkarbonat und in jeweils zwei Flaschen wurde Luft gegen Argon ausgetauscht, um anaerobe Bedingungen zu simulieren. Damit ergaben sich für jeden EHS vier verschiedene Kombinationen. Anschließend wurden die Flaschen 24 Stunden geschüttelt, danach filtriert und eine umfangreiche Eluatanalyse durchgeführt. Der Versuch wurde einmal wiederholt.

Ergebnisse

Mineralbestimmung

Die mineralogische Zusammensetzung der drei Eisenhydroxidsedimente wurde mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt. Aus Tabelle 1 wird deutlich, dass sich die Mineralzusammensetzungen der EHS hinsichtlich des Auftretens und des prozentualen Anteils stark voneinander unterscheiden. Trotz der auffällig roten Farbe, die alle drei EHS aufweisen, kann eigentlich nur bei den ersten beiden Sedimenten von echten Eisenhydroxidsedimenten gesprochen werden, da EHS 3 nur Spuren von Goethit enthält. Doch auch zwischen den ersten beiden Sedimenten besteht ein Unterschied. EHS 2 enthält 25 % amorphes Eisen, was im EHS 1 nicht oder nicht mehr vorhanden ist. Möglicherweise ist der Alterungsprozess unterschiedlich weit voran geschritten.

Feststoffanalyse

Die Stoffgehalte der vier ausgewählten Elemente in Tab. 2 zeigen ebenfalls große Unter-

Tabelle 2: Ausgewählte Ergebnisse der Feststoffanalyse.

Elemente [g/kg TS]	EHS 1	EHS 2	EHS 3
Calcium	0,26	16,3	2,5
Eisen	378	330	83
Phosphor	0,1	2,5	0,9
Zink	0,05	0,1	0,07

schiede, wie schon im Mineralbestand. Eisen liegt hauptsächlich als Mineral vor, während die anderen Elemente an der Goethitoberfläche gebunden sind. Die Elementgehalte lassen vermuten, dass die Landnutzung im Einzugsgebiet der einzelnen Fließe die Höhe der Stoffgehalte mit bestimmt. Besonders deutlich zeigen das die Phosphorgehalte im EHS 2. Möglicherweise stammt der Phosphor aus der Düngung der landwirtschaftlichen Nutzfläche in direkter Nachbarschaft und wird über das Sicker- und Grundwasser in das Fließ eingetragen, wo es an das Sediment gebunden wird. Im Vergleich dazu konnten im EHS 1 nur geringe Mengen Phosphor nachgewiesen werden. Der Graben, aus dem das Sediment stammt, befindet sich direkt im Kiefernwald. Ein Phosphoreintrag über Düngung ist dort unwahrscheinlich. Die Adsorption von Phosphat an Goethit über einen binuklearen Oberflächenkomplex ist bereits lange bekannt (Parfitt & Atkinson, 1976). Die Besonderheit der Gewässer im Untersuchungsgebiet besteht in ihren hohen Sulfatkonzentrationen und den sehr niedrigen pH-Werten. Daher ist das Konkurrenzverhalten zwischen Sulfat und Phosphat bei der Adsorption an Goethit zu berücksichtigen. Bei hoher Sulfatkonzentration im Gewässer adsorbiert Phosphat in großen Mengen an den EHS 2. Denn liegen beide Anionen gemeinsam vor, wirkt Phosphat deutlich stärker auf die Sulfatadsorption an der Goethitoberfläche als umgekehrt. Phosphat hat eine höhere Affinität zur Adsorption an Goethit als Sulfat (Geelhoed et al., 1997). Auch Schwermetalle wie Blei, Kupfer, Cadmium und Zink werden an Goethit gebunden. Dabei bilden die zweiwertigen Kationen zusammen mit Sulfat einen dreiteiligen Oberflächenkomplex an der Mineraloberfläche, was die Adsorption der Kationen

deutlich erhöht (Ali & Dzombak, 1996; Swedlund et al., 2009). Der Gehalt der Schwermetalle ist einerseits von der Konzentration im zuströmenden Wasser und andererseits vom pH-Wert des Wassers abhängig. Außerdem adsorbieren die Schwermetalle mit unterschiedlicher Affinität an Goethit (Forbes et al., 1976). Bei niedrigem pH-Wert adsorbieren an Eisenhydroxid weniger Schwermetalle als in Gewässern mit neutralem pH-Wert (Bruemmer et al., 1988). Auch im pH-Wert unterscheiden sich die drei EHS voneinander (siehe Tab. 3).

Bodenkundliche, bodenphysikalische und bodenmechanische Untersuchungen

Trotz gleichen Aussehens der drei Eisenhydroxidsedimente werden anhand der Angaben in Tabelle 3 die großen Unterschiede deutlich. Besonders auffällig ist der hohe Wassergehalt von EHS 2, was auf den Anteil amorphen Eisens (siehe Tabelle 1) zurückzuführen ist. Dieses Sediment wurde erst kurz vor der Untersuchung aus dem Gewässer entfernt. Somit war der Alterungsprozess des Eisenhydroxids bzw. die Dehydratation und die Kristallisation noch nicht soweit vorangeschritten, wie bei EHS 1 (Cornell et al., 1989). Auffällig sind zudem die niedrigen pH-Werte, was im Untersuchungsgebiet nicht ungewöhnlich ist. Neben den oben genannten Bodeneigenschaften sind aus geotechnischer Sicht einige bodenphysikalische und bodenmechanische Eigenschaften der Eisenhydroxidsedimente von Bedeutung. Der EHS 1 kann als ausgeprägt plastisch eingestuft werden, was die Untersuchungsergebnisse sowohl der Fließgrenze von 0,71 als auch der Proctordichte von 1,47 g/cm³ bei 32% Wassergehalt zeigen. Obwohl die Siebkurve des EHS 1 eher einen weitgestuften Boden beschreibt, entspricht die genannte Proctordichte eher einem gleichkörnigen Boden. Ungeachtet dieses Widerspruchs zeigt der Rahmenscher Versuch die geotechnische Stabilität des Sediments bei einem Reibungswinkel von 35° und einer Auflast von 77 kN/m². Im Vergleich dazu liegt die gesetzliche Anforderung für geotechnisch sichere Hänge bei 50 kN/m² (DepV). Auch diese Ergebnisse sind ein Ausdruck für die besonderen Eigenschaften von Eisenhydroxidsedimenten und des darin enthaltenen

Tabelle 3: Ergebnisse aus der bodenkundlichen Untersuchung für drei Eisenhydroxidsedimente.

	EHS 1	EHS 2	EHS 3
Bodenart	Slu	Lu	Sl2
Tonanteil [%]	12	> 17	7
Organik [%]	2,7	9,9	3,1
Wassergehalt [%]	38,9	66,6	34,6
pH	2,7	6,3	3,5
TRD [g/cm ³]	0,72	0,44	0,72
dF [g/cm ³]	3,1	2,4	2,6

hohen Goethitanteils.

Säulenversuch

In Abb. 2 ist der zeitliche Verlauf der Eisen-II- Sulfat- und Nitratkonzentrationen im Säulenversuch mit EHS 1 dargestellt. Die dunklen Linien zeigen die Ergebnisse für den Langzeitversuch, die hellen Linien die Konzentrationen der Wiederholung. Im Zeitraum der jeweils ersten 6 Beprobungstermine nahmen die Sulfatkonzentrationen in beiden Durchläufen ab. Die Nitratkonzentrationen verhielten sich stattdessen gegenläufig. Die Eisen-II-Konzentrationen lagen bei allen Wasseranalysen unterhalb der Bestimmungsgrenze und der pH-Wert nahezu im neutralen Bereich. Die Beprobung wurde nur für die Säule im Langzeitversuch fortgesetzt. Der bisherige Trend setzte sich im 7. Beprobungstermin noch fort. Daran schloss sich ein rapider Anstieg der Sulfat- und Eisen-II-Konzentrationen an. Da weniger Wasser am Säulenfuß entnommen als hinzugegeben wurde, hat sich nach ca. 14 Wochen ein anaerobes Milieu in der Säule eingestellt. Der Konzentrationsanstieg ist darauf zurück zu führen, dass durch die Anaerobie eine mikrobielle Eisenreduktion stattgefunden hat und das Kristallgitter von Goethit aufgebrochen wurde (Ottow, 2011). Somit wurden neben Eisen auch die am Goethit gebundenen Stoffe, wie Aluminium, Arsen, Magnesium, Mangan, Nickel und Zink in großen Mengen freigesetzt. Gleichzeitig beobachteten wir einen Rückgang des pH-Wertes.

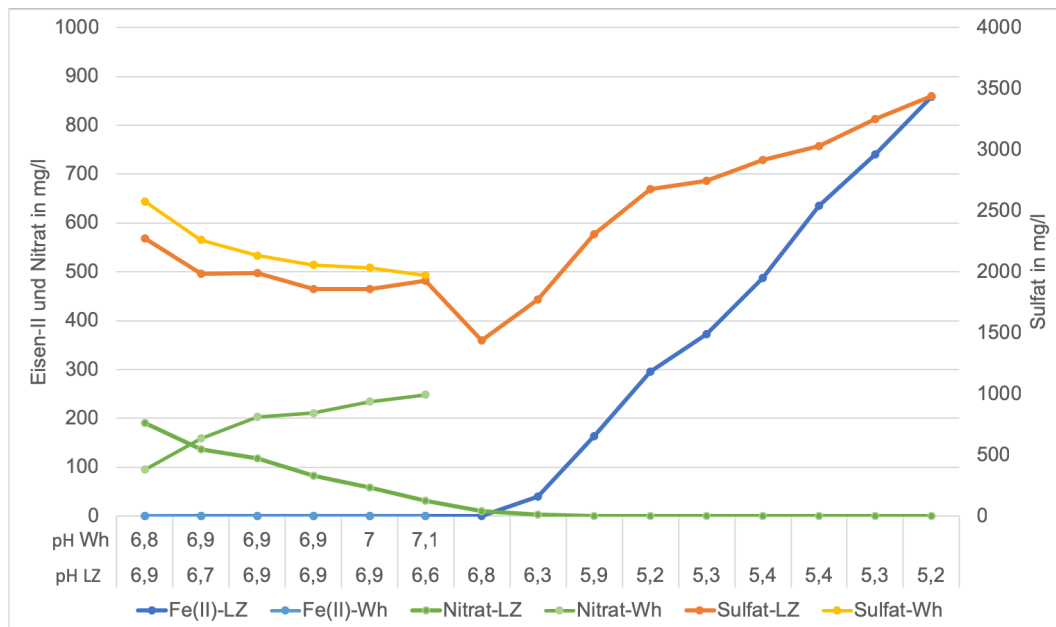


Abbildung 2: Stoffkonzentrationen aus dem Säulenversuch mit EHS 1. LZ - Langzeitbetrachtung; Wh - Wiederholung

Batchversuch

Die Ergebnisse des Batchversuchs für das Eisenhydroxidsediment 1 sind in Abb. 3 dargestellt. Das Eluat dieses Sediments enthält bei niedrigem pH-Wert von 3 hohe Konzentrationen von Aluminium, Mangan, Nickel und Zink. Das zeigen die ersten beiden Säulengruppen. Im Vergleich dazu werden die genannten Kationen bei pH-Wert > 6 fest an den Goethit gebunden. Statt dessen werden Calcium und Sulfat an das Eluat abgegeben, was die beiden Rahmen auf der rechten Seite der Abbildung verdeutlichen. Grund dafür ist die Oberflächenladung des Goethits. Bei niedrigem pH-Wert ist die Oberfläche positiv, bei neutralem pH-Wert negativ geladen. Die Bindung folgt dabei dem Prinzip der elektrochemischen Doppelschicht nach Stern (1924). Sulfat bindet sich bei niedrigem pH-Wert als innerer Schichtenkomplex an Goethit, bei pH > 6 erfolgt die weniger stabile Adsorption als äußerer Schichtenkomplex (Wijnja & Schulthess, 2000; Rahnamaie et al., 2006), was ebenso auch zu einer Sulfatfreisetzung führen kann. Andere Ionen wie Arsen, Chrom und Phosphor konnten bei keiner Variante im Eluat nachgewiesen werden. Die Stoffkonzentrationen der Varianten mit Argon unterschieden sich nicht von denen der Variante mit Luft. Da auch kein Eisen-II im Wasser gelöst war, hatten sich offenbar keine anaeroben Verhältnisse eingestellt.

Schlussfolgerung

Eisenhydroxidsedimente sind trotz ähnlichen Aussehens in ihren Eigenschaften sehr verschieden. Die Mineralzusammensetzung eines Eisenhydroxidsediments gibt Auskunft über den Entwicklungsstatus und die zu erwartenden Eigenschaften. Dabei ist hauptsächlich der Goethitanteil von Bedeutung, da das Mineral über eine hohe Adsorptionskapazität verfügt. Dies wiederum ist für die Bewertung einer möglichen Gefährdung durch Schwermetalle im EHS von großer Relevanz. Die Feststoffanalysen zeigen zwar hohe Schwermetallkonzentrationen, jedoch ist ihre Mobilisierung bei neutralem pH-Wert aufgrund der starken Bindung an Goethit ausgeschlossen. Dies zeigen auch die Ergebnisse des Batchversuchs. Dass die oben beschriebenen Prozesse unter anaeroben Bedingungen ablaufen können und dabei unerwünscht große Stoffmengen freisetzen werden, ist zu berücksichtigen, wenn eine nachhaltige Lösung beim Umgang mit EHS diskutiert wird. Wir empfehlen daher, beim Einsatz von EHS in der bergbauartigen Rekultivierung, die Zusammensetzung eines EHS zu prüfen, das Sediment bei Bedarf zu konditionieren und anaerobe Bedingungen zu vermeiden. Jedoch gibt es weiteren Forschungsbedarf zu Prozessen und Auswirkungen, nachdem der EHS zur Rekultivierung eingesetzt wurde.

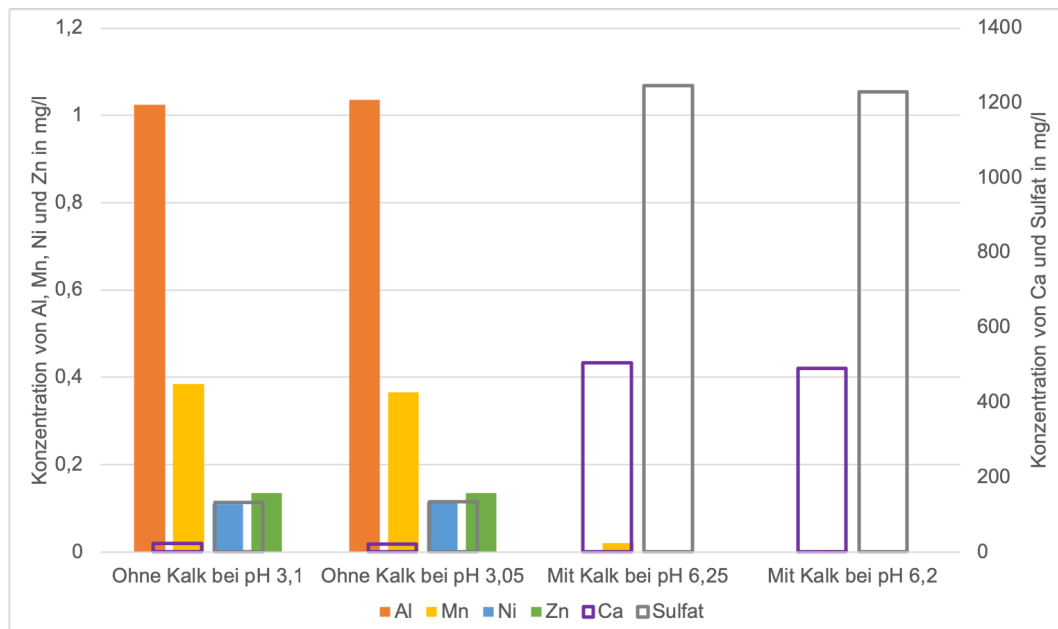


Abbildung 3: Batchversuch mit EHS 1: Varianten mit und ohne Kalkzugabe.

Literatur

- Ali, M. A. & Dzombak, D. A. (1996): *Interactions of copper, organic acids, and sulfate in goethite suspensions*. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 24: 5045–5053.
- Bruemmer, G., Gerth, J. & Tiller, K. (1988): *Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals*. In: *Journal of Soil Science*, **39**: 37–52.
- Cornell, R., Giovanoli, R. & Schneider, W. (1989): *Review of the Hydrolysis of Iron(III) and the Crystallization of Amorphous Iron(III) Hydroxide Hydrate*. In: *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **46**: 115–134.
- Forbes, E., Posner, A. & Quirk, J. (1976): *The Specific Adsorption of Divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on Goethite*. In: *Journal of Soil Science*, **27**, 2: 154–166.
- Geelhoed, J. S., Hiemstra, T. & Van Riemsdijk, W. H. (1997): *Phosphate and sulfate adsorption on goethite: Single anion and competitive adsorption*. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 12: 2389–2396.
- Ottow, J. (2011): *Mikrobiologie von Böden: Biodiversität, Ökophysiologie und Metagenomik*. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg.
- Parfitt, R. & Atkinson, R. (1976): *Phosphate adsorption on goethite (α -FeOOH)*. In: *Nature*, **264**: 740–741.
- Rahnemaie, R., Hiemstra, T. & Van Riemsdijk, W. H. (2006): *Inner- and outer-sphere complexation of ions and the goethite-solution interface*. In: *Journal of Colloid and Interface Science*, **297**: 379–388.
- Stern, O. (1924): *Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht*. In: *Zeitschrift für Elektrochemie*, **30**, 21/22: 508–516.
- Swedlund, P. J., Webster, J. G. & Miskelly, G. M. (2009): *Goethite Adsorption of Cu(II), Pb(II), Cd(II), and Zn(II) in the presence of sulfate: Properties of the ternary complex*. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**: 1548–1562.
- Wijnja, H. & Schulthess, C. P. (2000): *Vibration Spectroscopy Study of Selenate and Sulfate Adsorption Mechanisms on Fe and Al (Hydr)oxide Surfaces*. In: *Journal of Colloid and Interface Science*, **229**: 286–297.